

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-279690

(43)Date of publication of application : 05.10.1992

(51)Int.Cl.

C09K 5/00

(21)Application number : 03-041872

(71)Applicant : SEKIYU SANGYO KASSEIKA
CENTER
COSMO OIL CO LTD

(22)Date of filing : 07.03.1991

(72)Inventor : MIZUTANI NOBORU
KANAI SAKUNOBU
YAMADA SHIGEHISA

(54) LONG-LIFE COOLANT COMPOSITION FOR LIQUID-COOLED INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition composed mainly of a specific glycol, containing a rust-proofing agent and hydrazine, stable over a long period even under a high-temperature condition and having excellent heat and corrosion resistances.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) preferably about 0.1-7wt.% (especially about 0.5-6wt.%) of a rust-proofing agent composed of mercaptobenzothiazole, methylbenzotriazole, alkylimidazoline, etc., (B) preferably 0.001-1wt.% (especially about 0.01-0.05wt.%) of hydrazine and (C) preferably about 90-99.899wt.% of a 2-9C glycol as a main component. The composition is added to an antifreezing fluid or coolant at a ratio of preferably about 10-50wt.% (especially about 20-40wt.%).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-279690

(43) 公開日 平成4年(1992)10月5日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 9 K 5/00

識別記号

庁内整理番号

C 8930-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-41872

(22) 出願日 平成3年(1991)3月7日

(71) 出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター
東京都港区麻布台2丁目3番22号

(71) 出願人 000105567

コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(72) 発明者 水谷 昇

埼玉県草加市花栗4-20-3-101

(72) 発明者 金井 作信

茨城県岩井市矢作3004-67

(72) 発明者 山田 重久

埼玉県越谷市大沢2856-1 センチュリー
マンション嵯峨403号

(74) 代理人 弁理士 有賀 三幸 (外2名)

(54) 【発明の名称】 液冷式内燃機関用ロングライフクーラント組成物

(57) 【要約】

【構成】 防錆剤およびヒドラジンを含有し、炭素数2～9のグリコールを主成分とする液冷式内燃機関用ロングライフクーラント組成物。

【効果】 この液冷式内燃機関用ロングライフクーラント組成物は高温条件で使用しても長時間安定であり、優れた耐熱性および耐食性を有し、ディーゼル機関等の内燃機関に使用される冷却液のクーラントとして極めて有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 防錆剤およびヒドラジンを含有し、炭素数2～9のグリコールを主成分とする液冷式内燃機関用ロングライフクーラント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ディーゼル機関等の内燃機関の液冷式冷却装置に使用される、優れた耐熱性及び耐食性を有する液冷式内燃機関用ロングライフクーラント組成物（以下「LLC」という）に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】近年、省エネルギーを目的として様々なトータルエネルギーシステムの開発が盛んに行われている。例えば、ディーゼル機関等の内燃機関においては、高温になった冷却液の熱を他の熱源に利用している。この場合、冷却装置としてはエネルギー効率の向上を目的として、通常従来の開放循環式に代えて、密閉循環式の冷却装置が使用され、また冷却液の温度も約100～130℃の高温で使用されることがある。従って、一般にこの高温の冷却液による冷却装置の防食を目的として種々の防錆剤が添加されているが、使用温度が高温であるため防錆剤の熱劣化あるいは酸化劣化が発生し、冷却液の色相悪化、スラッジ生成および防錆能力低下等の問題が生じている。また、この問題を解決することを目的として、耐熱性の防錆剤およびそれを含有するLLC等の開発もなされてきたが、未だ十分満足し得るものは得られていなかった。

【0003】従って、本発明は約100～130℃の高温条件下で使用しても長時間安定で、耐熱性および耐食性に優れたLLCを開発することを課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】斯かる実情において、本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、防錆剤およびヒドラジンを含有し、炭素数2～9のグリコールを主成分とするクーラント組成物が高温条件下で使用しても長期間安定で、耐熱性および耐食性に優れることを見出し本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明は防錆剤およびヒドラジンを含有し、炭素数2～9のグリコールを主成分とするLLCを提供するものである。

【0006】本発明に用いられる防錆剤は、通常の内燃機関用冷却液の防錆剤として使用できるものであれば、いずれをも使用することができ、例えばメルカプトベンゾチアゾール、メチルベンゾトリアゾール、アルキルイミダゾリン、ジエタノールアミン、安息香酸ソーダおよびそれらの混合物等を挙げることができる。斯かる防錆剤の、本発明LLC全量中の配合割合は、使用する防錆剤の種類によって異なるが、一般的には約0.1～7重量%（以下単に「%」と称する）であり、特に約0.5～6%が好ましい。配合割合が0.1%未満であると防錆効果が

十分得られず、また7%を超えても著しい防錆効果の向上は見られない。

【0007】また、本発明に用いられるヒドラジンは、前述の防錆剤が、高温下で熱劣化あるいは酸化劣化するのを防止し、耐食性の向上を目的として添加するものである。ヒドラジンの本発明LLC全量中の配合割合は、約0.001～1%、特に約0.01～0.05%が好ましい。配合割合が0.001%未満であると防錆剤の劣化防止効果が十分得られず、また1%を超えても著しい劣化防止効果の向上は見られない。

【0008】更に、本発明のLLCの主成分である炭素数2～9のグリコールは、内燃機関を停止し、冷却液が低温となった場合の凍結防止を目的とする凍結防止剤として使用されるもので、具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等を挙げることができる。斯かるグリコールの本発明LLC全量中における配合割合は約90～99.999%が好ましい。

【0009】本発明のLLCは、通常のクーラント組成物と同様、上述の各成分を混合することにより得ることができる。

【0010】斯くして得られた本発明のLLCをディーゼル機関等の冷却液（通常は水が用いられる。）に用いる場合、単に本発明のLLCを冷却液中に添加すればよい。その添加量は通常の不凍液の添加量と同程度でよく、一般に冷却液全量中、約10～50%であり、特に約20～40%が好ましい。

【0011】本発明のLLCは、約100～130℃の高温条件下で使用しても長時間安定で、優れた耐熱性および耐食性を有しているが、これはヒドラジンの添加により高温下における防錆剤の熱劣化あるいは酸化劣化を防止できるとともにヒドラジン自体が防錆剤として作用しているためと考えられる。

【0012】

【発明の効果】本発明のLLCは高温条件下で使用しても長時間安定であり、優れた耐熱性および耐食性を有し、ディーゼル機関等の内燃機関に使用される冷却液のクーラントとして極めて有用である。

【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。

【0014】実施例1

表1に示す組成のLLC各々120ccを水道水280ccに添加した水溶液を用いて、温度120℃にて、空気吹き込みを行わず加圧密閉系とし、サンプル充填率を40%、試験時間を336時間とした以外はJIS K-2234に示す金属腐食性試験法に従って、スラッジ量の測定および試験後の色相の目視判定を行うことにより、耐食性能の評価を行っ

(3)

特開平4-279690

4

た。その結果を表2に示す。

【0015】

【表1】

【0016】

【表2】

(配合量: %)

組成物No. 成分	本 発 明 品						比 較 品					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
タルカブトベンゾチアゾール		3		3		6				3		6
アルキルイミダゾリン	3		3		6				3		6	
ヒドラジン	0.03	0.03	0.05	0.05	0.03	0.03		0.5				
エチレングリコール	96.97	96.97	96.95	96.95	93.97	93.97	100	99.5	97	97	94	94

10

20

30

40

組成物No	スラッジ量 (ppm)	試験後の式相
本発明品 1	70	淡黄色
本発明品 2	80	淡黄色
本発明品 3	30	透 明
本発明品 4	40	透 明
本発明品 5	60	淡黄色
本発明品 6	70	淡黄色
比較品 1	280	茶
比較品 2	270	濃 黄
比較品 3	250	濃 黄
比較品 4	350	茶
比較品 5	220	濃 黄
比較品 6	300	茶

【0017】表2の結果から明らかな如く、本発明品を用いた場合の方が比較品を用いた場合よりもスラッジ発生量および色相の変化が少ない。このことより本発明の

LLCは、120℃の高温で長期間使用しても安定で、耐熱性および耐防食性に優れていることがわかる。

Japanese patent publication No. 58-28311

This reference discloses the use of benzotriazole, Mercaptobenzotriazole, phosphoric acid and triethanolamine as a rust-preventive agent in an antifreeze liquid that is used for a cooling system of an internal combustion engine (see page 2, paragraph 0006).

Japanese patent laid-open publication No. 54-39389

This reference discloses the use of phosphoric acid, triethanolamine, and monoethanolamine as a rust-preventive agent in an antifreeze liquid that is used for a coolant of an engine (see page 2, upper right column, lines 6-15).

Japanese patent laid-open publication No. 52-94880

This reference discloses an antifreeze composition with ethylene glycol, oxine and benzotriazole or mercaptothiazole compound. It can also include phosphoric acid, nitrites and/or amines.

⑫ 特 許 公 報 (B2) 昭58-28311

⑤ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和58年(1983) 6月15日

C 09 K 5/00
C 23 F 11/14
// F 01 P 11/00

2104-4H
7128-4K
7137-3G

発明の数 2

(全 6 頁)

1

2

⑤4 不凍液組成物

⑥1 特 願 昭51-10871

⑥2 出 願 昭51(1976) 2月5日

⑥5 公 開 昭52-94880

⑥3 昭52(1977) 8月9日

⑦2 発 明 者 三田村 和禎

横浜市港北区菊名町 533

⑦2 発 明 者 横田 秀雄

川崎市中原区木月大町 203

⑦1 出 願 人 日本石油株式会社

東京都港区西新橋 1 丁目 3 番12号

⑦4 代 理 人 弁理士 伊東 辰雄 外1名

⑦5 特許請求の範囲

1 エチレングリコール等の不凍成分と防食剤と
からなる不凍液組成物において、防食剤として

(A) オキシシンおよび

(B) ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチア
ゾールおよびそのアルカリ金属塩のうちから選
ばれた少なくとも1種の化合物

を含有することを特徴とする不凍液組成物。

2 不凍成分 100 重量部に対し(A) 0.005 ~
0.3 重量部、(B) 0.05 ~ 0.2 重量部である、前記
第1項記載の不凍液組成物。

3 エチレングリコール等の不凍成分と防食剤と
からなる不凍液組成物において、基本防食剤とし
て

(A) オキシシン

(B) ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチア
ゾールおよびそのアルカリ金属塩のうちから選
ばれた少なくとも1種、ならびに追加防食剤とし
て

(C) りん酸およびそのアルカリ金属塩またはアミ
ン塩のうち少なくとも一つの化合物、(D)アミン
類および(E)亜硝酸のアルカリ金属塩、からなる
(C)、(D)、(E)の3種のうち少なくともその1種を

含有することを特徴とする不凍液組成物。

4 不凍成分 100 重量部に対し(A) 0.005 ~
0.3 重量部、(B) 0.05 ~ 0.2 重量部、(C) 0.15 ~
3 重量部、(D) 3 ~ 5 重量部および(E) 0.3 ~ 0.5 重
量部である、前記第3項記載の不凍液組成物。

5 (D)がアルカノールアミンまたはアルキルアミ
ンである、前記第3項記載の不凍液組成物。

6 (D)がアルカノールアミンまたはアルキルアミ
ンである、前記第4項記載の不凍液組成物。

10 発明の詳細な説明

本発明は新規な不凍液組成物に関する。詳しく
は内燃機関の冷却系統に使用するに適した腐食防
止性の優れた新規な不凍液組成物に関する。

不凍液とは、エンジン冷却水の冬期における凍
結防止と冷却系内の金属の腐食防止を目的として
通常 30 ~ 50 vol % の濃度で冷却水に添加使用
されるもので、その主成分は不凍成分であるエチ
レングリコール等のグリコール類であつてこれに
各種金属の腐食防止剤(防食剤)、清浄剤、消泡
剤などを添加したものである。しかしながら自動
車の高速化、高出力化に伴うエンジン温度の上昇
は、冷却系統の腐食環境を従来以上に苛酷なもの
にしつつあり、不凍液の防食性能についてもより
高度のものが要求されてきている。

25 従来自動車冷却系統は、銅、はんだ、鉄などの
部品が使用されていたが、エンジンの軽量化なら
びに成形加工の容易さなどからアルミニウムの利
用が増加し、冷却系統においてウォーターポンプ、
冷却水の導管あるいはラジエータなどにもアルミ
ニウム系が使用されるに及びアルミニウムあるい
はアルミニウム合金に対する防食対策が重要視さ
れるにいたつたのである。不凍液には不凍成分と
してエチレングリコールが使用されるが、このエ
チレングリコールは微量のイオン(Cl⁻, Br⁻
35 等のハロゲンイオン、イオウ等)により悪影響を
受け、いろいろの酸を形成し、金属を腐食するこ
とになり、この酸を中和するために各種の添加剤

が加えられるようになった。

代表的なものとしては、ほう酸塩、例えばほう砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) があり、価格も安く入手し易いために市販不凍液に多く使用されてきた。しかしこのほう砂は水溶液になると加水分解を受け、か性ソーダを生じ、アルミニウムや亜鉛等の軽合金と激しく作用するため、アルミニウム部品が腐食されてしまう。これを防ぐ意味で添加剤としてさらに有機りん酸塩を加えるとアルミニウム表面にりん酸被膜が形成され、上記のソーダによるアルミニウムの腐食を防止することが可能である。しかしながら、ほう砂等には不純物として砒素化合物等の有毒物質が含まれることが多く、各種の金属に対して極めて優れた防食効果を有しているにも拘らず、公害防止の立場からほう酸塩に対する排水規制も厳しくなり、次第に使用が困難になりつつあり、従つて、非ほう酸系の防食剤組成物に対する要請が強まってきたのである。

本発明の目的は、こうした状況に鑑み、非ほう酸系のすぐれた防食剤組成物を提供することにある。

自動車の冷却系統は一般にアルミニウム、鋳鉄、鋼、黄銅、銅、ハンダなどの各種の金属により構成されており、各々の金属を防食する防食剤数種を併用して全金属の防食を図るのが一般的な方法である。これは、防食剤のほとんどが、或る種の金属に対して防食効果があつても、他の金属に対しては腐食性であるといった両面性を有しているためである。

本発明者らは、高温で、しかも塩素イオンなどが存在する腐食性雰囲気下でも銅あるいは黄銅等の銅合金に対しても十分な防食性を備えた不凍液を見出し本発明を完成するにいたつた。すなわち本発明は、不凍成分としてエチレングリコール等のグリコール類を含み、防食剤としてオキシソリン (8-オキシキノリン) およびベンゾトリアゾールあるいはメルカプトチアゾール化合物を含有することを特徴とする組成物である。さらに詳しくはオキシソリン、ベンゾトリアゾール等の基本防食剤の他に必要に応じりん酸あるいはりん酸塩、亜硝酸塩、アミン類等の追加防食剤を配合してなる高温かつ高濃度の腐食性イオンの共存下でも高度の防食性能を発揮する不凍液組成物である。

本発明の組成物においては不凍成分であるグリ

コール類100重量部に対して基本防食剤としてオキシソリンを0.005~0.03重量部、ベンゾトリアゾール及び/またはメルカプトベンゾチアゾール化合物0.05~0.2重量部配合すると好適である。ここにメルカプトベンゾチアゾール化合物としては、メルカプトベンゾチアゾールあるいは、ナトリウムあるいはカリウム等のアルカリ金属のメルカプトベンゾチアゾール塩から任意に選ぶことができる。さらに本発明の組成物においては、他の追加防食剤を添加することにより不凍液としてより優秀な性能を付与することができる。例えば、アルミニウムあるいは鉄系金属に対する防食剤であるりん酸あるいはりん酸塩や、アミン類を配合すると良く、さらに必要に応じ亜硝酸のアルカリ金属塩を配合することもできるが亜硝酸塩は前記追加防食剤のうちではややグレードの低い添加剤である。これらの追加防食剤の添加量は、不凍成分100重量部に対してりん酸あるいはりん酸塩の場合には0.15~3重量部、アミン類の場合には3~5重量部配合するのが好適である。さらに亜硝酸塩を添加する場合は0.3~0.5重量部が適当である。以上の追加防食剤は添加量が多すぎると、他の金属に対する腐食性が強く現われ、実用に供することができなくなるのである。

本発明で用いるりん酸塩においてはナトリウム塩、カリウム塩あるいはアミン塩等が好ましい。本発明で用いるアミン類としては、アルカノールアミン又はアルキルアミンがあげられ、具体的にはエタノールアミン (モノー、ジーあるいはトリー)、プロパノールアミン (モノー、ジーあるいはトリー)、 $\text{C}_2\sim 4$ のアルキルアミン、シクロヘキシルアミン等が例示できる。

また本発明で用いる亜硝酸塩はアルカリ金属塩特にナトリウム塩、カリウム塩が好適である。前記の各種追加防食剤は、少なくともその1種を、所要に応じ添加することができる。尚、基材となるグリコールの不凍性が維持できる範囲ならば防食剤の溶解助剤例えば水を適当量配合することも可能である。

以下に本発明を具体的に説明する為に実施例をあげる。

実施例1~7および比較例1~7

本願発明の不凍液組成物および比較のためオキシソリンを含まない不凍液組成物を下記表に示す組成

5

により調製した。なお不凍成分としては全てエチレングリコールを使用した。次いで、これら組成物を不凍液金属腐食試験法(JISK 2234-1975)に従って評価した。試験法を略記すると、アルミニウム、鋳鉄、銅、黄銅、ハンダ、銅からなる金属試験片を用い、前記組成物すなわち試料に浸し、乾燥空気を100 ml/minの流量で送り込みながら試料温度を88℃に336時間(14日間)保持した。然る後に試験前後の各金

6

属片の重量変化を測定して腐食の度合を評価した。なお、この時使用した試料は合成水(調合水)で30 vol %に希釈したものであり、また該合成水は Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{--} をそれぞれ100 ppm含むように NaCl , NaHCO_3 , Na_2SO_4 を蒸留水に溶解させたものを使用した。なお、表中、不凍液組成物の組成を示す数値は、特に指示のない限り不凍成分100重量部に対する重量部である。

表

不凍液組成物	実 施 例							比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
オキシソ	0.03	0.01	0.005	0.01	0.03	0.03	0.03	—	—	—	—	—	—	—
ベンゾトリアゾール	0.1	0.1	0.1	0.1	—	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ナトリウムメルカプト ベンゾチアゾール	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
りん 酸 おそ よの び塩	1	3	—	0.4	0.4	0.4	—	1	3	—	0.4	0.4	—	—
			3	1.5	1.5	1.5	—	—	—	3	1.5	1.5	—	—
			—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—	1.0	—
			—	—	—	—	0.15	—	—	—	—	—	0.15	—
アミン 類	5	—	3	4	4	—	—	5	—	3	4	—	—	—
	—	5	—	—	—	4	—	—	5	—	—	4	—	3
亜硝酸ナトリウム (NaNO_2)	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	0.3	0.5
重 量 減 mg/cm^3	アルミニウム	0.03	0.12	0.09	0.05	0.01	0.10	0.02	0.10	0.06	0.06	0	0.11	1.65
	鉄	0.10	0.03	0.06	0.11	0.01	0.08	0.05	0.03	0.13	0.10	0.08	0.01	1.16
	銅	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.16
	黄銅	0.08	0.04	0.17	0.10	0.08	0.10	0.53	0.28	0.72	0.56	0.68	0.30	0.42
	はんだ	0.03	0.01	0.02	0.03	0.05	0.15	0.03	0.05	0.01	0.02	0	0.11	0.02
	銅	0.07	0.05	0.15	0.13	0.16	0.04	0.12	0.06	0.16	0.27	0.11	0.07	0.20

表の結果から明らかなように銅系の防食剤としてのベンゾトリアゾールあるいはメルカプトベンゾチアゾール化合物に対し極く少量のオキシンを添加することにより、極めて高い防食効果が示され、さらに鉄系、アルミニウム系の防食剤の共存下でも銅、黄銅等の防食効果は優れたもので、しかも鉄系、アルミニウム系の防食剤の効果も妨害していないことが明らかとなった。また実施例4および比較例4の組成物について蒸留水で希釈して用いた場合、防食効果は大差なかつたにも拘らず、合成水ではかくの如き大きな差が生じ、このことから実用上大きな効果があることも分つた。

実施例 8

実施例4の不凍液組成中、オキシシンとベンゾトリアゾールとの量比を変えて前記実施例と同じ方法で防食効果を評価した。

結果を添付図に示した。

なお曲線イはベンゾトリアゾール単独で、又曲線ロはオキシシン単独で、曲線ハはベンゾトリアゾールの添加量を0.1wt%とし、オキシシンの添加量を変化させた場合の黄銅の重量変化を表示したものである。図から明らかな如く、オキシシンとベンゾトリアゾールの相乗効果が現われ、それぞれ単独では奏することのできない程の防食性能が得られた。

実施例 9

実施例4の不凍液組成物(水道水にて30vol%に希釈)を用い、実車による防食性能評価試験を実施した。

(1) 試験車：東洋工業(株)製48年式ルーチエAP、GRオートマチック

(2) 走行距離：18,000Km

(3) 走行期間：約10ヶ月

(4) 試験対象物：ラジエータ、ウォーターポンプ
(いずれも新品に交換して実施した。)

試験車を規定距離走行後とりだして評価した。なお比較のために市販品(ほう砂ーりん酸塩系の防食剤)を用いて同一車での評価を実施した。

表の結果から明らかな如く、本発明になる不凍液組成物は浸漬腐食に対する防食効果のみならず、実車で生ずる伝熱面腐食に対しても優れた防食効果をもつことが示された。

試料	本発明品 (実施例4 の組成物)	市販品
冷却系統の水漏れ	なし	なし
ラジエータチューブ の閉塞	なし	なし
ラジエータチューブの 腐食状況(黄銅製)	腐食なし	かなり腐食 あり
ラジエータのチュー ブ以外の部分の腐食 状況	腐食なし	腐食あり (特に黄銅、 ハンダ部分 に著しい)

図面の簡単な説明

添付図は、不凍成分にそれぞれ(イ)ベンゾトリアゾールのみ、(ロ)オキシンのみならびに(ハ)ベンゾトリアゾールの添加量を0.1wt%としかつオキシシンの添加量を変化させた場合の黄銅の腐食による重量減を示すグラフである。

